

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 0 年 1 2 月 1 4 日

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 0 - 3 8 0 5 0 3

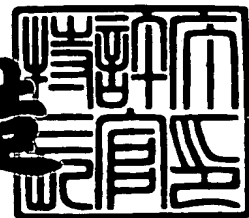
出 願 人
Applicant (s):

三徳化学工業株式会社

2 0 0 1 年 2 月 2 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特 2 0 0 1 - 3 0 0 3 8 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 QS-798P530

【提出日】 平成12年12月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 田 中 富士夫

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 安 達 孝

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 鈴 木 俊 美

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 野 口 睦 郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 小 林 知 章

【特許出願人】

【識別番号】 300046821

【氏名又は名称】 三徳化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-186902

【出願日】 平成12年 6月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0008742

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン交換樹脂の再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

使用済みイオン交換樹脂を充填した再生塔のイオン交換樹脂を再生するに際し、再生塔内上部より、再生剤水溶液を下方に通液した後、超純水を再生塔の下方より上方に通液する一連の操作を一工程とし、その工程を少なくとも 2 回以上繰り返すことを特徴とするイオン交換樹脂の再生方法。

【請求項 2】

再生剤水溶液の通液量が $1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であり、超純水の通液量が $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン交換樹脂の再生方法。

【請求項 3】

前記再生塔において、イオン交換樹脂、再生剤および超純水との接触部は、フッ素樹脂、塩化ビニール樹脂またはポリオレフィン樹脂から構成されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のイオン交換樹脂の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明はイオン交換樹脂の再生方法、特に、不純物の残留分が極めて少ないイオン交換樹脂の再生方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

過酸化水素水は、紙、パルプの漂白、化学研磨液等の多くの分野で広く利用されているが、近年、シリコンウエハの洗浄剤や半導体工程の洗浄剤などの電子工業分野における利用が増大し、これにともない、過酸化水素水中の種々の不純物を極力低減した高純度な品質が要求されている。

【0003】

ところで一般に、過酸化水素は、現在では、主にアントラキノン法により製造

されている。その製造方法は、まず2-アルキルアントラキノンなどのアントラキノン誘導体を、水不溶性の溶媒中で水素化触媒の存在下で水素化してアントラヒドロキノンとし、触媒を除去した後、空気により酸化することによって2-アルキルアントラキノンを生ずるとともに、このとき生成する過酸化水素を水で抽出することによって過酸化水素含有水溶液を得る方法である。この方法をアントラキノン自動酸化法という。このアントラキノン自動酸化法によって製造された過酸化水素水中には、装置材質などに起因するAl、Fe、Cr、Na、Siなどの無機イオン・化合物不純物が含まれている。このため、過酸化水素水は、使用される品質要求に応じて、これらの不純物を除去して、より高純度に精製する操作が行われている。

【 0 0 0 4 】

特に、前記した電子工業分野では、過酸化水素水も極めて高純度のものが要求され、過酸化水素水中の有機不純物を10ppm以下、金属イオン不純物を1ppb以下とすることが要求されている。通常、過酸化水素水溶液中の不純物の除去方法としては、一般的にイオン交換樹脂、キレート樹脂、吸着樹脂等による処理が知られており、これらの樹脂等を用いて不純物の除去処理を工業的に実施する場合には、操作性に優れた除去効率の高い連続通液法（カラム法）が一般的に使用されている。

【 0 0 0 5 】

こうして使用されたイオン交換樹脂は、通常、再生剤によって再生される。たとえば、アニオン交換樹脂の場合、そこで、アニオン交換樹脂塔にアルカリ水溶液を通液し、次いで、酸性水溶液を通液したのち、再度アルカリ水溶液を通液して再生させている。

しかしながら、このように従来より行われていた方法では、イオン交換樹脂中に再生剤が混入してしまうことがあり、その結果、十分に原料過酸化水素水中のイオン性不純物を除去できないという問題があった。また、このような方法では、イオン交換樹脂層内に溝が形成され（この現象をチャネリングという）、その溝を再生剤の多くが通過しイオン交換樹脂と再生剤の接触が不均一になり、結果としてイオン交換樹脂を均一に再生できないという問題点もあった。さらには、

このイオン交換樹脂の再生は、原料過酸化水素水を処理した後の精製塔内で行われているので、精製塔内に再生剤が残留し、精製過酸化水素水中に少しずつ混入していくことがあった。さらに、イオン交換樹脂の再生中は、精製にイオン交換樹脂塔が使用できないため、精製過酸化水素水の生産効率が低くなるという問題もあった。

【0006】

このような状況のもと、本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意検討したところ、使用済みイオン交換樹脂を再生塔に充填してイオン交換樹脂を再生し、しかも再生塔内上部のノズルより、再生剤水溶液を下方に通液した後、超純水を再生塔下方より上方に通液する操作を一工程とし、その工程を少なくとも2回以上繰り返してイオン交換樹脂を再生することによって、不純物の残留分が極めて少ないイオン交換樹脂が再生できる上に、イオン交換樹脂を均一に再生でき、再生剤が精製塔に混入することなく、しかも過酸化水素水の精製を中断させることもなく、効率よく行うことができることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、不純物の残留分が極めて少ないイオン交換樹脂の再生方法を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】

本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法は、
使用済みイオン交換樹脂を再生塔に充填してイオン交換樹脂を再生するに際し、再生塔内上部より、再生剤水溶液を下方に通液した後、超純水を再生塔下方より上方に通液する一連の操作を一工程とし、その工程を少なくとも2回以上繰り返すことを特徴としている。

【0009】

イオン交換樹脂の再生では必ずチャネリングを起こし、イオン交換樹脂の再生仕上がりにムラができ、イオン交換能力にも影響するが、このように再生剤の下

降流と超純水の上昇流を繰り返すことによってイオン交換樹脂を再生すると、イオン交換樹脂は再生塔内で対流し、発生したチャネリングは壊されるので、効率よく均一にイオン交換樹脂が再生できる。さらにイオン交換樹脂が収縮・膨潤を繰り返すため、イオン交換樹脂の内部まで洗浄できる。また、本発明ではイオン交換樹脂の再生を、精製塔と別のイオン交換樹脂塔（再生塔）を用いて行うため、精製塔へ再生剤が混入することもなく、過酸化水素の精製工程を中断する必要もない。

【 0 0 1 0 】

再生剤水溶液の通液量が $1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であり、超純水の通液量が $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることが好ましい。

前記再生塔において、イオン交換樹脂、再生剤および超純水との接触部は、フッ素樹脂、塩化ビニール樹脂またはポリオレフィン樹脂から構成されることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る精製過酸化水素水の精製方法について具体的に説明する。

本発明では、使用済みイオン交換樹脂を再生するに際し、再生塔内上部より、再生剤を下方に通液した後、超純水を再生塔下方より上方に通液することを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

このような本発明を、図 1 のフロー図を用いて詳述する。図 1 は、本発明に係るイオン交換樹脂の再生方法の一実施例を示すフロー図であり、図 1 中、符号 1 0、1 1 は配管ライン、1 2 は再生塔、1 3 は上部ノズル、1 4 は下部ストレーナー、1 5 は上部ストレーナーを示す。

過酸化水素水を精製するために使用されたイオン交換樹脂は、精製塔よりバキュームなどによってスラリー状で吸引され、再生塔上部のストレーナー 1 4 より、水懸濁体として、再生塔 1 2 内に圧送される。再生剤水溶液は配管ライン 1 0 を通って、上部ノズル 1 3 から供給され、下部ストレーナー 1 4 より排出される。超純水は配管ライン 1 1 を通って、下部ストレーナー 1 4 より供給され、上部

ストレーナー 15 より排水される。

【 0 0 1 3 】

すなわち、再生剤水溶液は、図 1 に示されるように再生塔内上部より、下部に向かって $SV = 1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ 、 BV (Bed Volume イオン交換樹脂の体積の何倍量) を処理したのかを表す。単位は $L/L-R = 0.5 \sim 1 L/L-R$ で通液される (これを下降流という)。次に再生剤を止め、超純水は、再生塔の下方より上方に $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.1 \sim 0.5 L/L-R$ で通液される (これを上昇流という)。本発明では、このような工程を少なくとも 2 回以上繰り返す。

【 0 0 1 4 】

また、最後の超純水洗浄においても、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 L/L-R$ の下降流と $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 L/L-R$ の上昇流を 4 回～9 回繰り返しながら樹脂量の 30～60 倍の体積の超純水で洗浄する。

このように再生するとイオン交換樹脂が収縮・膨潤を繰り返すため、交換樹脂の内部まで洗浄できる。また、チャネリングは壊されるため、イオン交換樹脂全体が均一に再生できる。

【 0 0 1 5 】

下部ストレーナー 14 は、図 2 に示されるように、側面の孔から超純水が通液できるものが好ましい。図 2 は、下部ストレーナーの概略断面図を示すものであり、図 2 のように側面に孔があるものを使用すると、イオン交換樹脂の重みを回避でき、均一にイオン交換層内に超純水を通水でき、またストレーナーがイオン交換樹脂の重量にも耐え、一度に大量のイオン交換樹脂が再生できる。

【 0 0 1 6 】

再生剤水溶液の通液量は、 $1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ 好ましくは $1 \sim 4 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であり、超純水の通液量は、 $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 好ましくは $10 \sim 25 \text{ Hr}^{-1}$ の空間速度であることが望ましい。

本発明で使用される再生塔において、イオン交換樹脂、再生剤および超純水との接触部、すなわち、送液用の配管および再生塔内壁は、フッ素樹脂、塩化ビニール樹脂またはポリオレフィン樹脂から構成されることが好ましい。このような

構成部材から構成されていると、これらの構成部材からの不純物の混入を抑制することができる。

【 0 0 1 7 】

フッ素樹脂としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（PTFE）と四フッ化エチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）、ポリトリフルオロクロロエチレン樹脂（PCTFE）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）、ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、ポリフッ化ビニル樹脂（PVF）等が使用される。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが使用される。

【 0 0 1 8 】

再生されるイオン交換樹脂としては、アニオン交換樹脂、カチオン交換樹脂のいずれにも適用可能である。また、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混床も使用することができる。本発明では、特にイオン交換樹脂を単床のものに適用されることが望ましい。

本発明で使用されるカチオン交換樹脂としては、強酸性カチオン交換樹脂として公知の H^+ 型カチオン交換樹脂が使用される。 H^+ 型カチオン交換樹脂としては、スルホン酸基を有し、網目状分子構造からなる強酸性カチオン交換樹脂が好ましい。このような H^+ 型カチオン交換樹脂としては、たとえばPK 2 1 6、SK 1 B、IR-1 2 0 Bなどが使用される。

【 0 0 1 9 】

H^+ 型カチオン交換樹脂を再生する場合には、硫酸、塩酸などの公知の無機酸水溶液が使用される。再生剤水溶液中の無機酸濃度としては、5～15重量%好ましくは5～12重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するカチオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～12倍の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

このような再生剤水溶液の通液は、通常 SV （空間速度） $= 1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.5 \sim 1 \text{ L/L-R}$ の下降流で行い、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.1$

～0.5 L/L-Rの超純水上昇流を通液して洗浄する。

また、再生剤および超純水通液後、さらに超純水の下降流および超純水の上昇流の通液を一工程とする超純水洗浄を、4回～9回繰り返し行い、再生後のイオン交換樹脂をさらに洗浄する。超純水の上昇流通液は、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 \text{ L/L-R}$ で行い、下降流通液は、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 \text{ L/L-R}$ で行うことが望ましく、樹脂量に対し、30～60倍の体積の超純水で洗浄することが望ましい。

【0021】

新品のカチオン交換樹脂(Na^+ 型)を使用する場合は、最初にコンデショニングをすることが好ましい。コンディショニング処理では、まず新品のカチオン交換樹脂(Na^+ 型)を無機酸水溶液(再生剤水溶液)で再生したのち、30～60重量%の過酸化水素水を $SV = 5 \sim 40 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 50 \sim 100 \text{ L/L-R}$ で通液し、さらに無機酸水溶液(再生剤水溶液)で再生する。

【0022】

また、本発明で使用されるアニオン交換樹脂としては、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型、水酸化物イオン型、フッ化物イオン型等を用いることも可能であり、これら以外のイオン型のものを使用してもよい。

このようなアニオン交換樹脂は、一般にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体をクロロメチル化後、アミノ化をトリメチルアミン、ジメチルエタノールアミンで行い4級化して得られる強塩基性樹脂、スチレンージビニルベンゼン架橋共重合体で第1ないし第3級アミンを交換基とする弱塩基性樹脂、アクリル酸系架橋重合体で第3級アミンを交換基とする樹脂、ピリジル基または置換ピリジル基を有するポリマーからなるピリジン系アニオン交換樹脂などが使用される。このうち、第4級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換樹脂が好ましく使用される。このような第4級アンモニウム基のアニオン交換樹脂としては、多くの種類のものが市販されている。たとえばダイヤイオンのPAシリーズ(たとえばPA316、PA416)、SAシリーズ(たとえばSA10A、SA20A)、アンバーライトのIRAシリーズ(たとえばIRA-400、IRA-410、IRA-900、IRA-904)が代表例として挙げられる。これらの

樹脂は一般に塩化物イオン型で上市されている。

【 0 0 2 3 】

アニオン交換樹脂の再生剤は、目的とするイオン型により適宜選択されるが、炭酸イオン型および炭酸水素イオン型のアニオン交換樹脂の場合、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムなどの公知の炭酸塩または炭酸水素塩が再生剤として使用される。また水酸化物イオン型のアニオン交換樹脂の場合、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリが再生剤として使用される。フッ化物イオン型のアニオン交換樹脂の場合、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化アンモニウムが再生剤として使用される。

【 0 0 2 4 】

再生剤水溶液中の塩濃度としては、水酸化物イオン型では 2 ～ 1 0 重量% 好ましくは 2 ～ 8 重量%、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型では 5 ～ 1 5 重量% 好ましくは 5 ～ 1 2 %、フッ化物イオン型では 1 ～ 4 重量% 好ましくは 2 ～ 4 重量% の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するアニオン交換樹脂の樹脂量（体積）の 3 倍以上、好ましくは 4 ～ 1 2 倍の範囲にあることが望ましい。

【 0 0 2 5 】

このような再生剤の通液は、通常 SV （空間速度） $= 1 \sim 5 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0$ 、 $5 \sim 1 \text{ L/L-R}$ の下降流で行い、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0$ 、 $1 \sim 0.5 \text{ L/L-R}$ の超純水上昇流を通液して洗浄する。

また、再生剤および超純水通液後、さらに超純水の下降流および超純水の上昇流の通液を一工程とする超純水洗浄を、4 回～9 回繰り返し行い、再生後のイオン交換樹脂をさらに洗浄する。超純水の上昇流通液は、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 \text{ L/L-R}$ で行い、下降流通液は、 $SV = 10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3 \sim 5 \text{ L/L-R}$ で行うことが望ましく、樹脂量に対し、30 ～ 60 倍の体積の超純水で洗浄することが望ましい。

【 0 0 2 6 】

新品のアニオン交換樹脂（ Cl^- 型）を使用する場合は、最初にコンデショニングをすることが好ましい。コンディショニング処理では、新品のアニオン交換樹脂

脂（ $\text{C}1^-$ 型）を強アルカリ水溶液で再生したのち、炭酸塩水溶液または炭酸水素塩水溶液で再生し、次に冷却した 5°C 以下の $30\sim60$ 重量%の過酸化水素水を $\text{SV}=5\sim40\text{Hr}^{-1}$ 、 $\text{BV}=50\sim100\text{L/L-R}$ 通液し、さらに目的に応じて炭酸塩水溶液または炭酸水素塩水溶液、またはフッ素化合物水溶液（いずれも再生剤水溶液）で再生する。

【0027】

こうして処理されたイオン交換樹脂は、バキュームなどによって吸引され、供給口（図示せず）より水懸濁体として、使用される精製塔に圧送され、粗過酸化水素水の精製用に使用される。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、再生時にイオン交換樹脂層内にチャネリングを生じて、そのチャネリングが壊されるので、不均一な再生になることもなく、効率よく均一にイオン交換樹脂が再生できる、さらにイオン交換樹脂の内部まで洗浄できるとともに、またイオン交換樹脂の再生を、精製塔と別のイオン交換樹脂塔（再生塔）を用いて行うため、精製塔へ再生剤が混入することもなく、過酸化水素水の精製工程を中断する必要もない。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものでない。

ここで、金属イオン不純物の測定はフレイムレス原子吸光法、 ICP-AES 法、 ICP-MS 法により行なった。なお、 ppb 、 ppt は、重量 ppb 、重量 ppt である。

【0030】

【実施例1】

下記表1に示される金属イオン不純物を含有する 60.1 重量%過酸化水素水に、酸性ピロリン酸ナトリウムを、 0.070g/リットル となるように添加したのち、3日間放置して熟成したのち、 $0.1\mu\text{m}$ の平均孔径のフィルターにて

濾過した。添加した酸性ピロリン酸ナトリウム中のP原子と、金属イオン不純物中の金属原子Alとの比（Al/P原子比）は、0.039であった。

【0031】

こうして濾過された過酸化水素水を、一段目の H^+ 型カチオン樹脂が充填されたカラム内に、空間速度 $SV = 15 \text{ Hr}^{-1}$ で連続的に通液して、 H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させたのち、フッ化物イオン型アニオン交換樹脂が充填されたカラム内に、 $SV = 15 \text{ Hr}^{-1}$ で連続的に通液してフッ化物イオン型アニオン交換樹脂と接触させたのち、炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂が充填されたカラム内に、 -3°C に冷却しながら空間速度 $SV = 15 \text{ Hr}^{-1}$ で連続的に通液して炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂と接触させ、続いて H^+ 型カチオン樹脂が充填されたカラム内に、空間速度 $SV = 15 \text{ Hr}^{-1}$ で連続的に通液して二段目の H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させた。

【0032】

各イオン交換樹脂は、以下のようにして再生したものを使用した。

なお、上記イオン交換樹脂の再生は過酸化水素水精製塔とは別のイオン交換塔（再生塔）で行った。

イオン交換樹脂の再生

一段目および二段目の H^+ 型カチオン交換樹脂としては、使用済みSK1Bを使用した。再生剤としては10重量%塩酸水溶液を用いた。再生剤を含む水溶液を $SV = 2.25 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.75 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、再生剤通液を止め、超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.3 \text{ L/L-R}$ で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を10回繰り返した。次に超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3.3 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、同 SV 、 BV で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を6回繰り返し超純水水洗して再生 H^+ 型カチオン交換樹脂を調製した。

【0033】

また、フッ化物イオン型アニオン交換樹脂としては、使用済みSA20Aを使用した。再生剤としては3重量%フッ化ナトリウム（ SiF_6 量が 100 ppm 以下）水溶液を用いた。再生剤を含む水溶液を $SV = 2.25 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0$

． 75 L/L-Rで下降流通液したのち、再生剤通液を止め、超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.3 \text{ L/L-R}$ で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を6回繰り返した。次に超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3.3 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、同 SV 、 BV で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を6回繰り返し超純水水洗して、再生フッ化物イオン型アニオン交換樹脂を調製した。

【0034】

また、炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂としては、使用済み SA20A を使用した。まず水酸化ナトリウムで再生した。再生剤としては5重量%水酸化ナトリウム水溶液を用いた。次ぎに、再生剤を含む水溶液を $SV = 2.25 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.75 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、再生剤通液を止め、超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.3 \text{ L/L-R}$ で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を6回繰り返した。そして超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3.3 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、同 SV 、 BV で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を5回繰り返し超純水水洗した。

【0035】

次いで、このアニオン交換樹脂を炭酸水素ナトリウムで再生した。再生剤としては8重量%炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた。まず再生剤を含む水溶液を $SV = 2.25 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.75 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、再生剤通液を止め、超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 0.3 \text{ L/L-R}$ で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を12回繰り返した。次に超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 3.3 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、同 SV 、 BV で上昇流通液する操作を一工程とし、この工程を6回繰り返し超純水水洗して、再生炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂を調製した。

【0036】

こうして再生された各々のイオン交換樹脂は、スラリー状で各々の精製カラムに充填した。

過酸化水素水の通液終了後、不純物が高度に除去された超純水で精製過酸化水素水を希釈して、過酸化水素濃度を31重量%に調整した。

得られた精製過酸化水素水中の金属イオン不純物濃度をフレイムレス原子吸光法、ICP-MS法により測定した。また、原料過酸化水素水中の金属イオン不純物はフレイムレス原子吸光法、ICP-AES法により測定した。

【 0 0 3 7 】

その結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

表 1 原料過酸化水素水中の金属不純物

不純物	分析値 (ppb)
Al	770
Cu	0.2
Fe	4.5
K	132
Na	15160
Pb	2
Ca	0.6
Mg	0.6

【 0 0 3 9 】

【表 2】

表2 得られた精製過酸化水素水中の金属不純物量

	測定限界 (ppt)	測定値 (ppt)		測定限界 (ppt)	測定値 (ppt)
Ag	0.5	ND	Mg	0.2	ND
Al	0.2	0.2	Mn	0.3	ND
As	2	ND	Mo	0.3	ND
Au	0.2	ND	Na	0.5	ND
B	4	ND	Nb	0.1	ND
Ba	0.1	ND	Ni	0.7	ND
Be	5	ND	Pb	0.1	ND
Bi	0.2	ND	Pd	0.3	ND
Ca	2	ND	Pt	0.2	ND
Cd	0.3	ND	Sb	0.3	ND
Co	1	ND	Si	50	ND
Cr	1	1	Sn	0.8	ND
Cu	0.5	ND	Sr	0.05	ND
Fe	0.5	0.7	Ta	0.1	ND
Ga	0.5	ND	Ti	2	ND
Ge	2	ND	Tl	0.1	ND
In	0.1	ND	V	1	ND
K	2	ND	Zn	2	ND
Li	0.02	ND	Zr	0.1	0.1

NDは測定限界以下であることを示す

【0040】

【比較例 1】

イオン交換樹脂の再生方法を以下のようにしたものを使用して、実施例 1 と同様に過酸化水素水の処理をした。得られた過酸化水素水の金属イオン不純物濃度は、Na イオン濃度が 120 ppt、K イオン濃度が 60 ppt、Al イオン濃度が 100 ppt と高くなっていた。

【0041】

イオン交換樹脂の再生

一段目および二段目の H^+ 型カチオン交換樹脂としては、使用済み SK1B を使用した。再生剤としては 10 重量%塩酸水溶液を用いた。再生剤を含む水溶液を $SV=2.25\text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV=4\text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、超純水を $SV=13.2\text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV=40\text{ L/L-R}$ で下降流通液し、超純水水洗して、再生 H^+ 型カチオン交換樹脂を調製した。

【0042】

また、フッ化物イオン型アニオン交換樹脂としては、使用済み SA20A を使用した。再生剤としては 3 重量%フッ化ナトリウム (SiF_6 量が 100 ppm

以下) 水溶液を用いた。再生剤を含む水溶液を $SV = 2.25 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 4.5 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 40 \text{ L/L-R}$ で下降流通液し、超純水水洗して、再生フッ化物イオン型アニオン交換樹脂を調製した。

【 0 0 4 3 】

また、炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂としては、使用済み SA 20 A を使用した。最初に水酸化ナトリウムで再生した。再生剤としては 5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液を用いた。再生剤を含む水溶液を $SV = 2.25 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 4.5 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 40 \text{ L/L-R}$ で下降流通液し、超純水水洗した。次に、このアニオン交換樹脂炭酸水素ナトリウムで再生した。再生剤としては 8 重量% 炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた。再生剤を含む水溶液を $SV = 2.25 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 4.5 \text{ L/L-R}$ で下降流通液したのち、超純水を $SV = 13.2 \text{ Hr}^{-1}$ 、 $BV = 40 \text{ L/L-R}$ で下降流通液し、超純水水洗して再生炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂を調製した。

【 0 0 4 4 】

こうして再生された各々のイオン交換樹脂は、スラリー状で各々の精製カラムに充填した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明に係るイオン交換樹脂の再生方法を示す概略図である。

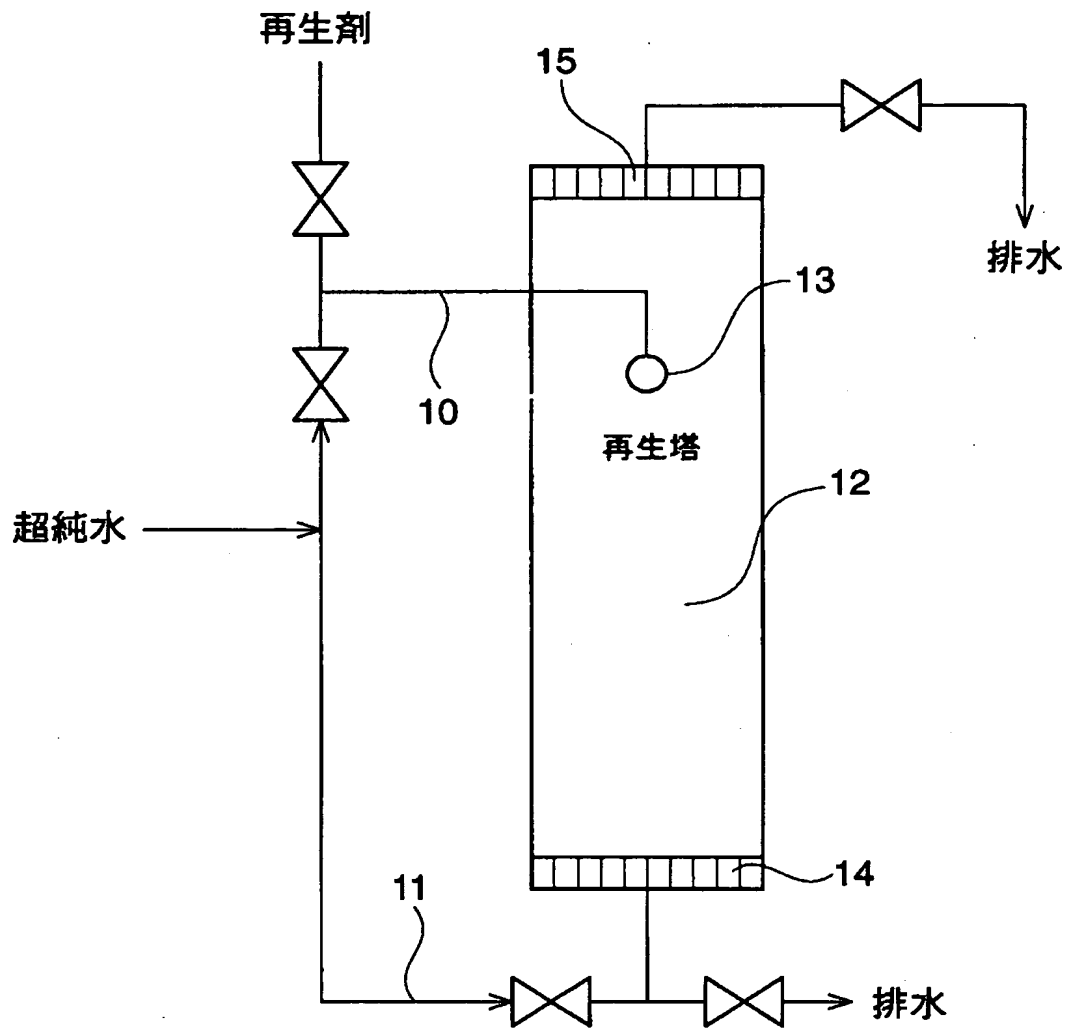
【図 2】 図 2 は、本発明に係るイオン交換樹脂の再生方法において使用される超純水通液口の概略断面図を示す。

【符号の説明】

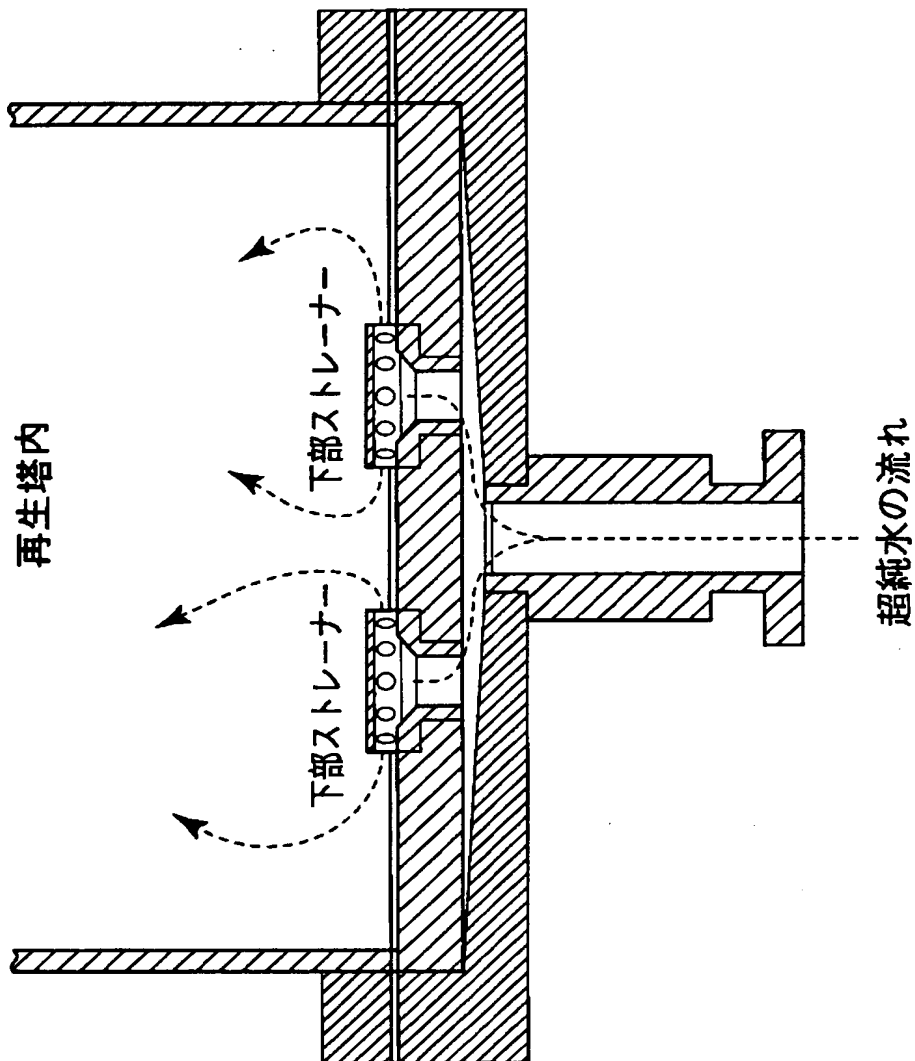
- 1 0、1 1 ……配管ライン
- 1 2 ……再生塔
- 1 3 ……上部ノズル
- 1 4 ……下部ストレーナー
- 1 5 ……上部ストレーナー

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

精製のイオン交換樹脂塔内に再生剤を混入させることなく、効率よく均一にイオン交換樹脂を再生することが可能なイオン交換樹脂の再生方法を提供する。

【解決手段】

使用済みイオン交換樹脂を充填した再生塔のイオン交換樹脂を再生するに際し、再生塔内上部より、再生剤水溶液を下方に通液した後、超純水を再生塔の下方より上方に通液する操作を一工程とし、その工程を少なくとも2回以上繰り返すイオン交換樹脂の再生方法。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [300046821]

1. 変更年月日	2000年 6月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋本町三丁目1番13号
氏 名	三徳化学工業株式会社